

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-044047

(43) Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl. B24C 11/00  
B24C 1/08

(21)Application number : 09-119404

(71)Applicant : CABOT CORP

(22)Date of filing : 09.05.1997

(72)Inventor : SCHERBER DEBRA L  
KAUFMAN VLASTA BRUSIC  
KISTLER RODNEY C  
MUELLER BRIAN L  
STREINZ CHRISTOPHER C

(30)Priority

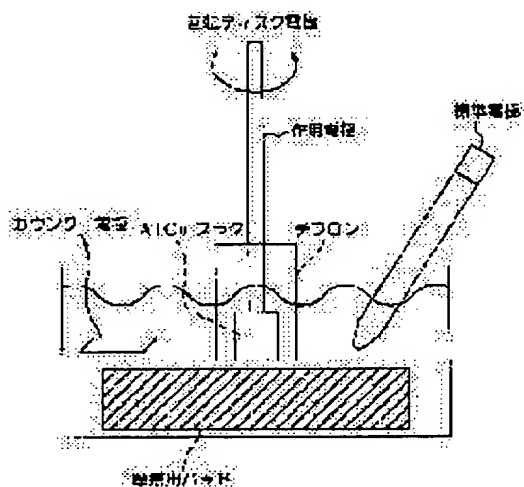
Priority number : 96 644509      Priority date : 10.05.1996      Priority country : US

**(54) SLURRY FOR CHEMICAL AND MECHANICAL POLISHING USED FOR METAL LAYER AND FILM**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To restrain the imperfectness and defect of a surface while performing effective polish with desired polishing speed by employing a specified rate of the selectivity of a metal layer or film and an insulating material layer.

**SOLUTION:** When slurry consisting of fumed almina, oxidizing agent, organic acid and demineralized water for example is used to polish chemically mechanically an aluminum layer or the like of a substrate, the selectivity of aluminum : thermal oxide, i.e., the polishing speed ratio of the aluminum layer to the thermo oxide is set to at least 50:1. This slurry includes aqueous medium, abrasives, oxidizing agent and organic acid. The abrasives are metal oxide, preferably fumed abrasives among fumed sediment abrasives. Oxidizing metal salt, oxidizing metallic complex, or the like are suited for the oxidizing agent to use ammonium salt or the like. Monofunctional acid or the like, preferably succinic acid or the like is used for the organic acid. Thus, the slurry oxidizing agent, organic acid and other additives polish effectively a metal layer with desired polishing speed, while restraining the incompleteness and defect of the surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-44047

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 2 月 17 日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B24C 11/00  
1/08

識別記号

庁内整理番号

F I

B24C 11/00  
1/08

技術表示箇所

G

審査請求 未請求 請求項の数 59 O L 外国語出願 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平 9-119404

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 5 月 9 日

(31) 優先権主張番号 08/644509

(32) 優先日 1996 年 5 月 10 日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 391010758

キャボット コーポレーション

CABOT CORPORATION

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02

109-1806, ボストン, ステイト

ストリート 75

(72) 発明者 デブラ エル. シェーバー

アメリカ合衆国, カリフォルニア 957

62, エル ドラド ヒルズ, シルクウッド

ド プレイス 3812

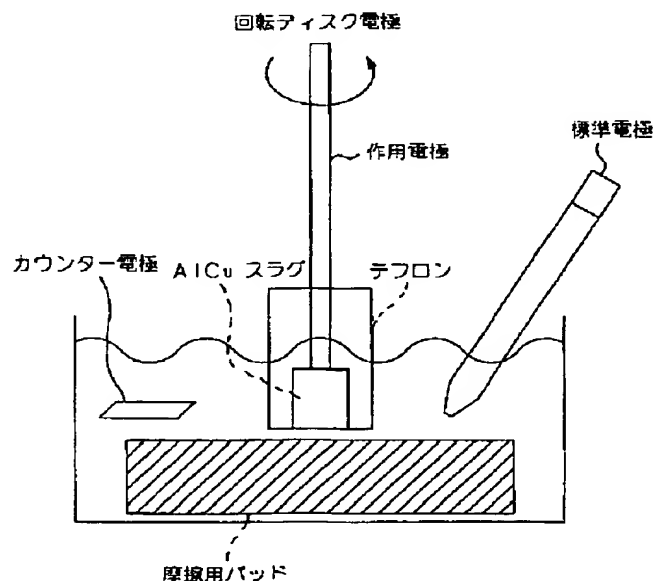
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属の層と膜に使用される化学的機械的研磨用スラリー

(57) 【要約】

集積回路の製造に伴う多重レベルの相互接続の形成の各種の段階において金属層と膜を化学的・機械的に研磨するためのスラリー。本研磨用スラリーは、水系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含んでなる。本研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を顕著に低め又は抑え、このため高い選択性を生み出すことが分かった。また、本研磨用スラリーは、表面の欠陥や不完全性を抑えながら所望の研磨速度で金属層を効果的に研磨するのに有用である。また、本発明のスラリーを用いて基板上の共面の金属/絶縁材膜を形成する方法、それに関連する化学的・機械的研磨技術が開示される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含む、絶縁材層と少なくとも 1 つの金属層又は薄膜を有する基板を研磨するための化学的・機械的研磨用スラリーであって、前記金属層又は薄膜と前記絶縁材層との選択性が 50 : 1 以上であることを特徴とする化学的・機械的研磨用スラリー。

【請求項 2】 前記水系媒体が脱イオン水である請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 3】 前記水系媒体が蒸留水である請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 4】 前記研磨材が金属酸化物の研磨材である請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 5】 前記金属酸化物の研磨材がアルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 4 に記載のスラリー。

【請求項 6】 前記金属酸化物の研磨材が、約 1.0  $\mu$ m 未満のサイズ分布と約 0.4  $\mu$ m 未満の平均凝集体直径を有する金属酸化物の凝集体からなる請求項 4 に記載のスラリー。

【請求項 7】 前記金属酸化物の研磨材が、0.400  $\mu$ m 未満の一次粒径と約 10  $m^2/g \sim$  約 250  $m^2/g$  の表面積を有する個々に独立した金属酸化物の球状粒子からなる請求項 4 に記載のスラリー。

【請求項 8】 前記研磨材が約 5  $m^2/g \sim$  約 430  $m^2/g$  の表面積を有する請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 9】 前記研磨材が約 30  $m^2/g \sim$  約 170  $m^2/g$  の表面積を有する請求項 8 に記載のスラリー。

【請求項 10】 前記研磨材が前記スラリー中に約 0.5 ～ 55 重量% の範囲で存在する請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 11】 前記研磨材が前記スラリー中に約 1 ～ 10 重量% の範囲で存在する請求項 10 に記載のスラリー。

【請求項 12】 前記金属酸化物の研磨材が沈降研磨材又はヒュームド研磨材である請求項 4 に記載のスラリー。

【請求項 13】 前記アルミナが沈降アルミナ又はヒュームドアルミナである請求項 5 に記載のスラリー。

【請求項 14】 前記酸化剤が酸化性の金属塩である請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 15】 前記酸化剤が酸化性の金属錯体である請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 16】 前記酸化剤が酸化性の非金属化合物である請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 17】 前記酸化性の非金属化合物が、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酢酸、過ヨウ素酸、及びそれらの混合物である請求項 16 に記載のスラリー。

【請求項 18】 前記酸化剤が、鉄塩、アルミニウム

塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第四アンモニウム塩、ホスホニウム塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 19】 前記有機酸が、一官能価酸、二官能価酸、ピロキシル酸、カルボキシレート酸、キレート化酸、非キレート化酸、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 20】 前記有機酸が、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ビルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、バレアリン酸、及びこれらの誘導体からなる群より選択された請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 21】 前記有機酸が前記スラリー中に前記スラリーの酸化物選択性を改良するのに十分な量で存在する請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 22】 前記有機酸が約 0.5 ～ 7 重量% の量で存在する請求項 21 に記載のスラリー。

【請求項 23】 前記スラリーが界面活性剤をさらに含む請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 24】 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性系界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 23 に記載のスラリー。

【請求項 25】 前記スラリーが無機酸をさらに含む請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 26】 前記スラリーが無機塩をさらに含む請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 27】 絶縁材層と少なくとも 1 つの金属層又は薄膜を有する基板を化学的・機械的に研磨する方法であって、

a) 水系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含む化学的・機械的研磨用スラリーを提供し、ここで、前記金属層又は薄膜と前記絶縁材層との選択性が 50 : 1 以上であり、

b) 前記スラリーを用いて半導体基板上の前記金属層又は薄膜を化学的・機械的に研磨する、各工程を含む化学的・機械的研磨方法。

【請求項 28】 前記金属層又は薄膜が、アルミニウム、銅、チタン、タンタル、及びこれらの合金からなる群より選択された請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】 前記金属層又は薄膜がアルミニウム又はアルミニウム合金である請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】 前記アルミニウム層又は薄膜が、チタン、窒化チタン、窒化タングステン、チタンタングステン、タンタル、及びこれらの混合物からなる群より選択

された少なくとも 1 つの下層をさらに含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】 前記金属層又は薄膜が銅である請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 2】 前記銅層又は薄膜が、チタン、窒化チタン、窒化タングステン、チタタングステン、タンタル、及びこれらの混合物からなる群より選択された少なくとも 1 つの下層をさらに含む請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】 前記水系媒体が脱イオン水である請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 4】 前記水系媒体が蒸留水である請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 5】 前記研磨材が金属酸化物の研磨材である請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 6】 前記金属酸化の研磨材がアルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】 前記金属酸化物の研磨材が、約 1. 0  $\mu$ m 未満のサイズ分布と約 0. 4  $\mu$ m 未満の平均凝集体直径を有する金属酸化物の凝集体からなる請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 8】 前記金属酸化物の研磨材が、0. 4 0  $\mu$ m 未満の一次粒径と約 1 0 m<sup>2</sup> / g ~ 約 2 5 0 m<sup>2</sup> / g の表面積を有する個々に独立した金属酸化物の球状粒子からなる請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 9】 前記研磨材が約 5 m<sup>2</sup> / g ~ 約 4 3 0 m<sup>2</sup> / g の表面積を有する請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 4 0】 前記研磨材が約 3 0 m<sup>2</sup> / g ~ 約 1 7 0 m<sup>2</sup> / g の表面積を有する請求項 3 9 に記載の方法。

【請求項 4 1】 前記研磨材が前記スラリー中に約 0. 5 ~ 5 5 重量%の範囲で存在する請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 4 2】 前記研磨材が前記スラリー中に約 1 ~ 1 0 重量%の範囲で存在する請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】 前記金属酸化物の研磨材が沈降研磨材又はヒュームド研磨材である請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 4】 前記アルミナが沈降アルミナ又はヒュームドアルミナである請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 4 5】 前記酸化剤が酸化性の金属塩である請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 4 6】 前記酸化剤が酸化性の金属錯体である請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 4 7】 前記酸化剤が酸化性の非金属錯体である請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 4 8】 前記酸化性の非金属化合物が、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酢酸、過ヨウ素酸、及びそれらの混合物である請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 4 9】 前記酸化剤が、鉄塩、アルミニウム

塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第四アンモニウム塩、ホスホニウム塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 5 0】 前記有機酸が、一官能価酸、二官能価酸、ピロキシル酸、カルボキシレート酸、キレート化酸、非キレート化酸、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 5 1】 前記有機酸が、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カブロン酸、カプリル酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ビルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、バレアリン酸、及びこれらの誘導体からなる群より選択された請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 2】 前記有機酸が前記スラリー中に前記スラリーの酸化物選択性を改良するのに十分な量で存在する請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 5 3】 前記有機酸が約 0. 5 ~ 7 重量%の量で存在する請求項 5 2 に記載の方法。

【請求項 5 4】 前記スラリーが界面活性剤をさらに含む請求項 5 4 に記載の方法。

【請求項 5 5】 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性系界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 5 4 に記載の方法。

【請求項 5 6】 前記スラリーが無機酸をさらに含む請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 5 7】 前記スラリーが無機塩をさらに含む請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 5 8】 前記アルミニウム層又は薄膜と前記下層との選択性が 1 0 : 1 以下である請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 5 9】 前記銅層又は薄膜と前記下層との選択性が 1 0 : 1 以下である請求項 3 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路の製造に用いる化学的・機械的研磨用スラリー、より詳しくは、半導体集積回路の製造に使用される金属層や薄膜を研磨するための、改良された化学的・機械的研磨用スラリーに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 半導体ウェハは、一般に、シリコンやヒ化ガリウムのウェハのような基板を有し、その上に多数のトランジスタが形成される。トランジスタは、基板にパターン形成された領域と基材上の層によって、基板に化学的・物理

的に接続される。トランジスタは、周知の多重レベル接続を用いて相互に接続され、機能的回路を形成する。一般的な多重レベル接続は、チタン (Ti)、窒化チタン (TiN)、タンタル (Ta)、アルミニウム-銅 (Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素 (Al-Si)、銅 (Cu)、タングステン (W) の 1 種以上、又はこれらの組み合わせからなる種層薄膜を含んでなる。

【0003】相互接続を形成するための従来の技術は、Chowらの米国特許第4789648号の開示によって改良され、この特許は、基材上に共面の多重レベルの金属/絶縁材の膜を形成する方法に関する。広範囲な関心を得たこの技術は、多重レベル接続を形成する技術であり、デバイス作成の種々の工程において、金属層や薄膜の表面を平滑化するために化学的・機械的研磨 (CMP) を使用する。一般に、化学的・機械的研磨は、上層の第1層を化学的・機械的に研磨すると同時に、その上に第1層が形成されている非平面の第2層を露出させる。このようなプロセスはペイヤーらの米国特許第4789648号に記載されており、この明細書は本願でも参考にして取り入れられている。簡潔に言えば、ペイヤーらは、上層の材料の表面が最初に被覆された第2層の上面と共面になるまで、研磨用パッドとスラリーを使用して第2層よりも高い速度で第1層を除去するCMPプロセスを開示している。化学的・機械的研磨のより詳しい説明については、米国特許第4671851号、同4910155号、同4944836号を参照されたい。これらの特許は本願でも参考にして取り入れられている。

【0004】研磨用スラリーの組成は、実用的な化学的・機械的研磨 (CMP) プロセスを行う上で重要な要素である。CMPで使用される一般的な研磨用スラリーは、酸性又はアルカリ性溶液中にシリカやアルミナのような研磨材を含む。例えば、ペイヤーらの米国特許第4789648号は、アルミナ研磨材を、硫酸、硝酸、酢酸、及び脱イオン水と併用するスラリー配合物を開示している。同様に、Yuらの米国特許第5209816号は、アルミナ研磨材を、リン酸、過酸化水素、及び脱イオン水と併用する研磨用スラリーを開示している。Brancaloniらの米国特許第5391258号と同5476606号は、水系媒体、砥粒、アニオン (シリカの除去速度を調節する) を含む、金属とシリカの複合材料を研磨するためのスラリーを開示している。アニオンは少なくとも2種の酸性基を含み、第1の解離性酸のpKaは研磨用スラリーのpHよりも実質的に高くなく、その要件は実質的に0.5の単位で制限される。

【0005】CMPプロセスに使用されるこの他の研磨用スラリーは、Yuらの米国特許第5354490号、Cadienらの米国特許第5340370号、Yuらの米国特許第5209816号、Medellinの米国特許第5157876号、Medellinの米国特

許第5137544号、Coteらの米国特許第4956313号に記載されており、これらの特許は本願でも参考にして取り入れられている。

【0006】スラリー組成物の多くは特定の限定された用途には適切であるが、上記のスラリーは、下層の膜に対して膜の除去性が低く、また、一般的な多重レベルメタライゼーション構造の低い生産収率をもたらす有害な膜腐食を生じさせ易い。また、これら研磨用スラリーは、絶縁性媒体に対し、許容できない研磨速度とその選択レベルを呈する傾向にある。

【0007】したがって、均一な金属層と薄膜を形成し、不都合な汚染や表面欠陥が発生しない、改良された研磨用スラリーとその関係プロセスに対するニーズが存在している。特に、バリア膜 (例、Ti, TiN, Ta) に対して低い選択性を有し、多重レベル接続を囲む絶縁体 (例、シリカ、ガラス上のスピン、低誘電率材料) に対して高い選択性を有し、有害性や腐食性でない、多重レベル接続のための研磨用スラリーを提供することが極めて望まれている。もう1つのニーズは、バリアと絶縁体膜に対して、それぞれ低い選択性と高い選択性の双方を提供することができる単一スラリーである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属層と薄膜を研磨するための化学的・機械的研磨用スラリーに関する。本研磨用スラリーは、水系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含む。好ましい態様において、研磨材は、約1.0  $\mu\text{m}$ 未満のサイズ分布、約0.4  $\mu\text{m}$ 未満の平均凝集体直径、及び研磨材凝集体自身のファンデルワールス力に打ち勝って反発するのに十分な力を有する金属酸化物凝集体からなる金属酸化物の研磨材である。もう1つの好ましい態様において、研磨材は、0.4  $\mu\text{m}$  (400nm) 未満の一次粒径と約10  $\text{m}^2/\text{g}$  ~ 約250  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を有する個々に独立した金属酸化物の球状粒子からなる金属酸化物の研磨材である。また、本発明の研磨用スラリーを用いて金属層を研磨する方法が開示される。

【0009】酸化剤、有機酸、及びその他の望ましい添加剤を選択することにより、本研磨用スラリーは、金属層に所望の速度の効果的な研磨を提供すると同時に、表面の不完全性、欠陥、コントロール不能な腐食を最少限にするように調整されることが可能である。また、本発明の研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を顕著に低くし又は抑制し、このため、絶縁材層について高い選択性を提供することが見出されている。さらに、本研磨用スラリーは、現状の集積回路技術に使用される他の薄膜材料の例えばチタン、窒化チタンなどについて、制御された研磨選択性を提供するように効果的に使用されることができる。

【0010】本発明は、金属層や薄膜を研磨するための化学的・機械的研磨用スラリーに関するものであり、水

系媒体、研磨材、酸化剤、及び有機酸を含む。本研磨用スラリーは、絶縁体層に対して高い選択性を提供することが見出されている。好ましくは、本研磨用スラリーは、バリヤ金属層又は薄膜に対しては低い選択性を提供する。

【0011】研磨材は、一般に、BET法と称される「S. Brunauer, P. H. Emmet, and Teller, J. Am. Chemical Society, Vol 60, 309頁, 1938年」の方法で測定して約 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $430\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することを特徴とする金属酸化物の研磨材であり、また、高純度であることが必要である。高純度とは、原材料の不純物のような出発源と微量のプロセス上の不純物の全不純物含有率が、一般に1%未満、好ましくは0.01% (100ppm) 未満であることを意味する。

【0012】本発明の金属酸化物研磨材は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリア、及びこれらの混合物からなる群より選択される。好ましくは、金属酸化物はヒュームド研磨材又は沈降研磨材であり、より好ましくはヒュームド研磨材である。金属酸化物の研磨材は、当業者に公知の技術を用いて製造可能である。例えば、ヒュームド金属酸化物の製造は、酸素と水素の火炎中で適当な原料蒸気（例、アルミナ研磨材の場合は塩化アルミニウム）の加水分解を行う周知のプロセスである。燃焼プロセスにおいて概ね球形の溶融粒子が生成し、その直径はプロセスパラメーターによって変化する。アルミナ又は同様な酸化物のこれらの溶融した球（一般に一次粒子と称される）は、衝突によって接点で互いに融合し、枝分かれした三次元鎖状凝集体を生成する。この凝集体を破壊するのに必要な力はかなりのものであり、不可逆的と考えられることが多い。冷却と回収の際に、凝集体はさらに衝突し、ある種の機械的絡み合いを生じ、アグロメレートを形成することができる。アグロメレートは、ファンデルワールス力によって相互に弱い結合で支持されたものと考えられ、可逆であることができ、即ち、適当な媒体の中で適切に分散させることによってバラバラになることができる。

【0013】沈降研磨材は、通常の技術を用いて製造されることができ、一般に、高濃度の塩、酸その他の凝固剤の作用下で、水系媒体から所望の粒子を凝固させることによって生成される。粒子は、当業者に公知の常套技術によって、濾過、洗浄、乾燥され、反応生成物の他の残留物から分離される。また、研磨材は、ゾルゲル法やプラズマプロセスのような他の適切な技術によって製造されることもできる。

【0014】好ましい態様において、金属酸化物の研磨材は、約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満のサイズ分布、約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均凝集体直径、及び研磨材凝集体自身のファンデルワールス力に打ち勝つに足る力を有する金属酸化物凝集体からなる。このような金属酸化物研磨材は、研磨の

際に引っ掻き傷、小孔、ディボットその他の表面不完全性を抑制する又は発生させないのに有効であることが見出されている。本発明における凝集体サイズ分布は、透過型電子顕微鏡 (TEM) のような公知技術を用いて測定することができる。「平均凝集体直径」とは、TEM像の解析を使用した、即ち、凝集体の横断面積による平均相当球直径を意味する。「足る力」とは、金属酸化物粒子の表面電位又は水合力が、粒子間のファンデルワールス引力に打ち勝つに十分である必要があることを意味する。

【0015】もう1つの好ましい態様において、金属酸化物研磨材は、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$  ( $400\text{ nm}$ ) 未満の一次粒子直径と約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する個々にバラバラの金属酸化物の球状粒子からなる。好ましくは、金属酸化物研磨材は、金属酸化物の濃い水分散系として研磨用スラリーの水系媒体中に混和され、この金属酸化物研磨材の水分散系は、一般に、約3%～約45%の固形分、好ましくは10%～20%の固形分である。金属酸化物の水分散系は、例えば、脱イオン水のような適切な媒体に金属酸化物研磨材をゆっくり添加してコロイド状分散系を作成するといった、通常の技術によって得ることができる。この分散系は、一般に、当業者に公知の高剪断混合にそれを供することによって仕上げられる。スラリーのpHは、コロイドの安定性を最大限にするため、下記に示すように等電点から遠ざけて調節されることができる。

【0016】より好ましい態様において、金属酸化物の濃い水分散系は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均凝集体サイズ分布を有し、また、 $\pm 10$ ミリボルトを上回る最大ゼータ電位を有する。ゼータ電位 ( $\zeta$ ) とは、電気二重層の境界を越える液体の全体と剪断面の間の、液体中で測定した電位差である。ゼータ電位は、水系媒体のpHに依存する。所与の金属酸化物研磨材の組成物について、等電点は、ゼータ電位がゼロであるpHと定義される。pHが等電点より高くなる又は低くなると、表面電荷はそれぞれ負に又は正に増加する。pHが増加又は減少し続けると、表面電荷は漸近線に達し、この漸近線は最大ゼータ電位と称される。最大ゼータ電位と等電点は金属酸化物の組成の関数であり、最大ゼータ電位は水系媒体に塩を添加することによって左右され得ることに留意すべきである。ゼータ電位についてのより詳しい説明については文献「R. J. Hunter, コロイド化学のゼータ電位 (Academic Press 1981)」を参照されたい。

【0017】本研磨用スラリー中の研磨材の充填レベルは、必要な研磨の程度によって決まり、スラリーの0.5%～5%であることができる。また、金属酸化物の研磨能力は、粒子の組成、結晶度、及び結晶相 ( $\gamma$  又は  $\alpha$ ) の関数である。所望の選択性と研磨速度を得るためには、金属酸化物研磨材の最適表面積と充填レベルが異

10

20

30

40

50

なる場合があることが経験されている。例えば、アルミナ研磨材は最終的研磨用スラリー中に、約 1 % ~ 約 1 2 %、好ましくは 2 % ~ 8 %、より好ましくは 3 % ~ 6 % の固形分充填レベルを有する。

【 0 0 1 8 】本発明の酸化剤は、金属層をその酸化物又はイオンに酸化するために、本研磨用スラリーに添加される。例えば、本発明において、酸化剤は、金属層をその酸化物に酸化する（例えば、アルミニウムを酸化アルミニウムに、銅を酸化銅に）ために使用されることができ、この層は機械的に研磨され、その層からそれぞれの酸化物が除去される。広範囲な酸化剤が使用され得るが、適切な酸化剤には、酸化性金属塩、酸化性金属錯体、非金属系酸化剤の例えば過酢酸や過ヨウ素酸、鉄系イオンの例えばニトレート、スルフェート、EDTA、シトレート、フェリシアン化カリウムなど、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第四アンモニウム塩、ホスホニウム塩、あるいは過酸化物のその他のカチオン塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩、及びこれらの混合物が挙げられる。また、アルミニウムのような電気陰性の金属が使用された場合、水もまたスラリー中の効果的な酸化剤として使用されることが期待される。例えば、アルミニウムから  $Al^{3+}$  イオンへの酸化のための標準的電気化学電位は、標準水素電極 NHE（文献「Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions」by M. Pourbaix, Pergamon Press, New York, 1966」に規定）に対してボルト (V) 単位で表わして  $E^0 = -1.663 + 0.0197 \log (Al^{3+})$  であり、 $Al_2O_3$  への酸化については  $E^0 = -1.550 - 0.0591$  pH である。 $H_2O$  と  $H_2O$  還元についての標準電位は同じ尺度で 0 V である。実際の電位は、酸化剤の添加なしにある電解質の中でのアルミニウムの磨耗の際に測定することができ、標準水素電極に対して -1.4 V である。この電位は、 $H_2O$  と  $H_2O$  の双方の活発な還元にとって十分に低い。電気化学的測定は、優勢な還元反応は水の反応であることを示す。

【 0 0 1 9 】一般に、酸化剤は、スラリーの機械的・化学的研磨用成分をバランスさせながら、金属層の迅速な酸化を確保するのに十分な量でスラリー中に存在する。そのようなものとして、酸化剤は一般に、スラリー中に約 0.5 ~ 15 重量%、好ましくは 1 ~ 7 重量% の範囲で存在する。また、チタンやタンタルのようなウェハーのバリヤ層の研磨速度を改良する又は高めるために、無機酸やその塩が本研磨用スラリーに添加されることが見出されている。好ましい無機添加物には、硫酸、リン酸、硝酸、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、又はスルフェートやホスフェートのその他のカチオン塩が挙げられる。

【 0 0 2 0 】酸化物の研磨速度に対する選択性を高めるため、一官能価酸、二官能価酸、ピロキシル/カルボキシレート酸、キレート化酸、非キレート化酸のような広範囲な通常の有機酸が使用されることができ、好ましくは、有機酸は、酢酸、アジピン酸、酪酸、カプリン酸、カブロン酸、カプリル酸、クエン酸、グルタル酸、グリコール酸、ギ酸、フマル酸、乳酸、ラウリン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、ミリスチン酸、シュウ酸、パルミチン酸、フタル酸、プロピオン酸、ピルビン酸、ステアリン酸、コハク酸、酒石酸、バレアリン酸、及びこれらの混合物の群から選択される。また、本発明の有機酸は、化学的・機械的研磨プロセスの際に、溶解性金属と錯体を形成し又は結合し、アルミニウムやチタンなどの金属薄膜の除去速度を改良する性能を有すると考えられる。

【 0 0 2 1 】一般に、有機酸は、独立して又は他の有機酸と組み合わせられて、スラリーの安定性に悪影響を及ぼさずに酸化物の選択性を高めるのに十分な量でスラリー中に存在する。そのようなものとして、有機酸は一般に、約 0.05 ~ 15 重量%、好ましくは 0.5 ~ 5.0 重量% の範囲でスラリー中に存在する。本研磨用スラリーの酸化物研磨速度に対する選択性を改良する又は高めるには、本発明の金属酸化物研磨材、酸化剤、及び有機酸の間にある相互関係が存在することが見出されている。

【 0 0 2 2 】酸化剤を含む研磨用スラリーを、沈降、凝集、酸化剤の分解から一層安定化させるため、界面活性剤、ポリマー安定剤その他の表面活性分散剤のような種々の添加剤を使用することができ、界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性系でよく、2 種以上の界面活性剤の組み合わせが採用されることもできる。また、界面活性剤の添加は、ウェハーのウェハー内部不均一性 (WIWNU) を改良し、それによってウェハーの表面の平滑性を改良し、収率を高めるのに有用であり得ることが見出されている。

【 0 0 2 3 】一般に、本発明において使用される界面活性剤のような添加剤の量は、スラリーの効果的な立体的安定性を得るのに十分とすべきであり、一般に、選択される特定の界面活性剤と金属酸化物研磨材の表面の性質によって異なるであろう。例えば、選択された界面活性剤が不十分な量で使用されると、安定化に対して殆ど又は全く効果がないであろう。他方で、過剰な量の界面活性剤は、スラリーの不都合な発泡及び/又は凝集をもたらすことがある。このため、界面活性剤のような添加剤は、一般に、約 0.001 ~ 10 重量% の量で存在すべきである。また、添加剤は、スラリーに直接添加されてもよく、あるいは、公知技術を用いて金属酸化物研磨材の表面に処理されてもよい。いずれの場合でも、添加剤の量は、本研磨用スラリーの所望濃度となるように調節される。



【 0 0 2 4 】本研磨用スラリーは、当業者に公知の常套技術を用いて製造されることができる。一般に、酸化剤、有機酸、及びその他の所望の添加剤の例えば界面活性剤が、所定の濃度で脱イオン水や蒸留水のような水系媒体に添加され、それらの成分が媒体中に完全に溶解するまで低剪断条件下で混合される。ヒュームドアルミナのような金属酸化物研磨材の濃分散系がその媒体に添加され、最終的研磨用スラリーの所望の研磨材充填レベルまで希釈される。

【 0 0 2 5 】本発明の研磨用スラリーは、一荷姿系（金属酸化物研磨材と酸化剤、所望により、安定な水系媒体中で）、二荷姿系（第 1 荷姿は安定な水系媒体中の金属酸化物研磨材、第 2 荷姿は酸化剤）、又は多荷姿系として使用することができ、また、ウェハーの目的とする金属層に使用するのに適切な任意の標準的研磨装置を備えることもできる。酸化剤が経時的に劣化又は加水分解する場合、複数の荷姿系が使用される。複数の荷姿系においては、研磨の直前に、酸化剤その他の所望の添加剤がスラリーに添加されることができる。

【 0 0 2 6 】本発明の研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を顕著に抑え又は低下させ、したがって、高い選択性をもたらすことが見出されている。また、本研磨用スラリーは、現状の集積回路技術において、チタン

や窒化チタンなどの下層又はバリヤとして使用される他の薄膜材料に対し、制御された研磨選択性を提供するために効果的に使用されることができる。本発明の研磨用スラリーは、半導体集積回路製造の種々の工程で使用され、表面の不完全性や欠陥を抑制しながら、所望の研磨速度で効果的な研磨を提供することができる。

【 0 0 2 7 】次に本発明の研磨用スラリーを例証するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【 0 0 2 8 】

【実施例】

例 1

本発明による 8 種の研磨用スラリーを調製し、研磨材、酸化剤、及び有機酸と、研磨性と選択性との関係を調べた。スラリーは、ヒュームドアルミナ、酸化剤、有機酸、及び残りの脱イオン水から構成された。スラリーの特性を表 1 に示している。これらのスラリーを用い、R o d e l 社（Newark、デラウェア州）から入手した複合パッドを使用し、約 1 2 0 0 0 Å の厚さを有するアルミニウム層を化学的・機械的研磨に供した。研磨条件と性能結果を表 2 に使している。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

表 1

サンプル	研磨材 ヒュームドアルミナ 濃度 (wt%)	酸化剤 過硫酸アンモニウム 濃度 (wt%)	有機酸 フマル酸 濃度 (wt%)
1	6	4	5
2	6	4	0.05
3	6	8	5
4	6	8	0.05
5	3	4	5
6	3	4	0.05
7	3	8	5
8	3	8	0.05

【 0 0 3 0 】

40 【表 2】

表 2

サンプル	圧力 (psi)	流量 (ml/分)	テーブル 速度 (rpm)	スピンドル 速度 (rpm)	Al研磨 速度 (Å/分)	酸化物 速度 (Å/分)	選択性*
1	5	200	100	125	4993	13	384:1
2	5	200	100	125	4662	80	58:1
3	5	200	100	125	4782	21	228:1
4	5	200	100	125	4738	54	88:1
5	5	200	100	125	4196	13	323:1
6	5	200	100	125	4177	46	91:1
7	5	200	100	125	4133	15	276:1
8	5	200	100	125	4445	32	139:1

\* アルミニウム：熱酸化物の選択性、即ち、アルミニウム層と

熱酸化物の研磨速度比

【0031】表2に示したように、研磨用スラリー中のアルミナ研磨材の含有率が3重量%から6重量%に増加すると、アルミナ除去速度が約500Å/分ほど増加した。酸化剤の過硫酸アンモニウムが4%から8%に増加しても、変動因子に有意な影響を及ぼさなかった。有機酸のコハク酸が0.05%（サンプル2, 4, 6, 8）から5%（サンプル1, 3, 5, 7）に増加すると、酸化物除去速度が顕著に低下し、それによって約200:1ほど金属酸化物に対する選択性が増加した。この例は、研磨用スラリーの酸化物研磨速度に対する選択性を改良する又は向上させるための、本発明の金属酸化物研磨材、酸化剤、及び有機酸の相互関係を例証する。

例 2

本発明にしたがって7種の研磨用スラリーを調製し、種々の濃度での種々の有機酸の使用、及び研磨性と選択性に及ぼすそれらの効果を評価した。スラリーは、ヒュームドアルミナ、酸化剤、有機酸、及び残余の脱イオン水から構成された。スラリーの特性を表3に示す。スラリーを用い、インフレートポリウレタンフェルトパッド（カリフォルニア州のEl Dorado HillsにあるRippy社より入手）を使用して、約12000Åの厚さを有するアルミニウム層を化学的・機械的に研磨した。研磨条件と性能結果を表4に示す。

【0032】

【表3】

30  
表 3

サンプル	スラリーの研磨材 (wt%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	酸化剤 (wt%)	有機酸 (wt%)
1	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酢酸 (0.5%)
2	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酢酸 (3.0%)
3	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酒石酸 (0.5%)
4	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酒石酸 (3.0%)
5	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	フタル酸 (0.2%)
6	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	グルコン酸 (0.5%)
7	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	グルコン酸 (3.0%)

【0033】

【表4】

表 4

サンプル	圧力 (psi)	流量 (ml/分)	テーブル 速度 (rpm)	スピンドル 速度 (rpm)	Al研磨 速度 (Å/分)	酸化物 速度 (Å/分)	選択性*
1	5	200	50	50	1963	4.3	457:1
2	5	200	50	50	1451	0.2	7255
3	5	200	50	50	1090	1.75	623
4	5	200	50	50	1128	10.35	109
5	5	200	50	50	1768	12.3	144
6	5	200	50	50	613	17.7	34.6
7	5	200	50	50	341	4.75	71.8

\* アルミニウム：熱酸化物の選択性、即ち、アルミニウム層と  
熱酸化物の研磨速度比

【0034】表4は、酸化物の研磨速度を抑え、それによって選択性を顕著に高めるために、各種の有機酸が本発明の研磨用スラリーに使用され得ることを例証している。望ましい高選択性とは、一般に、第1層（アルミニウム）と第2層（熱酸化物）の間に50:1以上の除去比を除するものとして定義される。従来技術で既に公知のスラリーと異なり、本発明の研磨用スラリーは、絶縁材層のSiO<sub>2</sub>に対して高度の選択性を示す。また、所望の研磨速度に応じて、また許容できるウェハー処理量を達成するためには、Al研磨速度が改良される必要があり得ることを注意すべきである。

## 例 3

例2のサンプル3と4の研磨用スラリーをさらに検討し、他の金属層に及ぼす本発明の効果を例証した。サンプル3と4の特性を表5に示す。スラリーを用い、Rode 128"パッド（デラウェア州のニューアークにあるRode 1社より入手）を使用して、約12000Åの厚さを有するチタン層を化学的・機械的に研磨した。研磨条件と性能結果を表6に示す。

【0035】

【表5】

表 5

サンプル	スラリーの研磨材 (wt%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	酸化剤 (wt%)	有機酸 (wt%)
1	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酒石酸 (0.5%)
2	ヒュームドアルミナ (5%)	55	過硫酸アンモニウム (4%)	酒石酸 (3.0%)

【0036】

【表6】

表 6

サンプル	圧力 (psi)	流量 (ml/分)	テーブル 速度 (rpm)	スピンドル 速度 (rpm)	Al研磨 速度 (Å/分)	Ti速度 (Å/分)	選択性*
1	5	200	50	50	1090	259	4:1
2	5	200	50	50	1128	598	2:1

\* アルミニウム：チタンの選択性、即ち、アルミニウム層と  
チタンの研磨速度比

【0037】表6は、アルミニウム対酸化物の選択性を改良することに加え、本発明の研磨用スラリーは、Ti除去速度を高め、それによってTiに対する選択性を低めるためにも使用され得ることを実証している。望まし

い低選択性とは、一般に、第1層と第2層の間で10:1以下の除去速度を有するものとして定義される。より好ましくは、第1層と第2層の間で5:1未満の除去速度である。このプロセスは、半導体回路の製造におい

て、Alチップ内配線を有するTiクラディング膜に対する望ましい選択性を提供するために効果的に再現されることができる。

【0038】研磨用スラリーの中の有機酸の緩衝能力又は濃度は、低いTi選択性を助長する上で重要な役を果たすことが分っている。スラリーの遊離酸成分として表わされ得る緩衝性能は、全酸量に対する遊離酸を計算する公知方法を用いて求められることができる。

#### 例 4

研磨用スラリーを調製し、アルミニウムの溶解と自己不動態化を評価した。スラリーは、研磨材として3重量%のヒュームドアルミナ、有機酸として3重量%のコハク酸、酸化剤として4重量%の過硫酸アンモニウム、及び残余の脱イオン水から構成された。図1に示したような回転ディスク電極(RDE)装置のセットアップを使用し、磨耗によってアルミニウム表面を連続的に更新しながらアルミニウムの溶解速度を測定し、同時に研磨直後のスラリー中の金属の腐食と不動態化を評価した。スラグの形態のアルミニウムと銅からなる金属サンプルを付着抵抗性のスリーブの中に埋設し、回転ローターに取り付けた。この電極を、摩擦パッドを底にして電気化学セルの中に配置した。500rpmの制御された回転と1200グラムの方下圧力を適用し、スラグの金属表面をスラリーで研磨し、同時に電極によって得られる電気化学的データを計算することによってその溶解を測定した。研磨による測定が終了した後(約200秒間を要した)、電極をパッドから引き上げ、一方で電極の回転と電極電位の同時測定は継続した。約5分間の後に電位が安定した後、上記の動的電位分極を再度適用し、研磨中の溶解速度を測定した。10mV/秒の掃引速度と十分に高い電圧範囲は、速度の測定と速度測定工程の実施を可能にした。

【0039】スラリーから得られた結果を図2と図3に示す。研磨工程の際に、アルミニウムは $7.2 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$  ( $1728 \text{ A/分}$ )の速度で溶解する。ここで

図3から分るように、研磨が停止すると、直ちにアルミニウム電位は迅速に増加し、表面の再不動態化が始まる。研磨の後のアルミニウムの溶解は遅く(湿式エッチングと同等)、即ち約 $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 又は $2.4 \text{ A/分}$ である。電位の経時曲線は、通常の腐食に敏感なアルミニウムは容易に再不動態化することを示す。その結果、有機酸は腐食抑制剤として作用し、それによって、化学的・機械的研磨プロセスの際の何らかの制御不能な腐食ロスを抑制することが分った。

【0040】上述のように、本研磨用スラリーの酸化剤、有機酸その他の添加剤は、所望の研磨速度で金属層に対する有効な研磨を提供すると同時に、表面の不完全性、欠陥、制御不能な腐食ロスを抑制するように調節されることができる。また、本発明の研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を顕著に低減し又は抑制し、このため誘電体層に対して高い選択性をもたらしことが分った。また、本研磨用スラリーは、銅やチタンなどの現状の集積回路技術で使用されるその他の薄膜材料、及びチタン、窒化チタン、チタタンングステンその他の同様な合金に対し、制御された研磨選択性を提供するために効果的に使用されることができる。

【0041】本発明は、本願で例示し説明した特定の態様に限定されるものではなく、本発明の範囲と技術的思想から逸脱することなく種々の変更や改良があり得ることを理解すべきである。

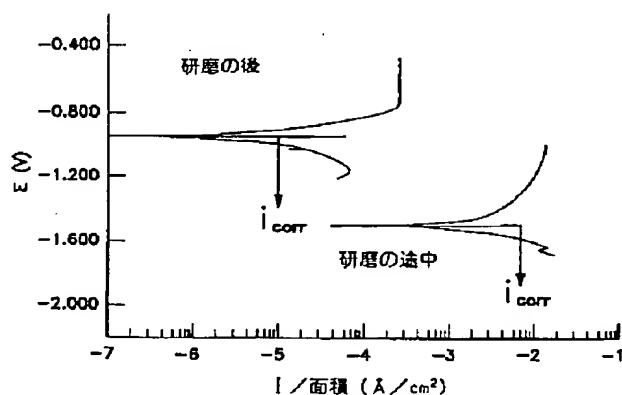
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】例6で説明したような研磨の途中と後の金属溶解の電気化学的測定に使用される装置の概略図である。

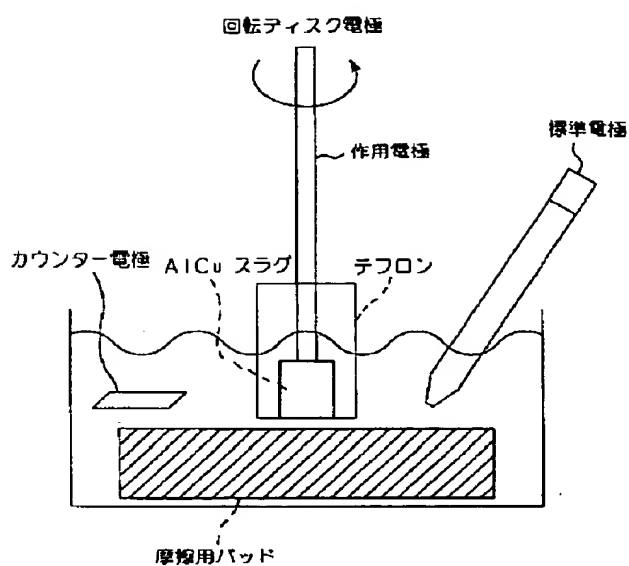
【図2】アルミニウム-銅のスラブの研磨中と研磨後の、X軸の研磨( $\text{A/cm}^2$ )とY軸の電位(ボルト)の関係を測定した電気化学的データの例である。

【図3】表面の研磨が中断した後の、X軸の時間の関数として測定したY軸の腐食電位(ボルト)の変化の例である。

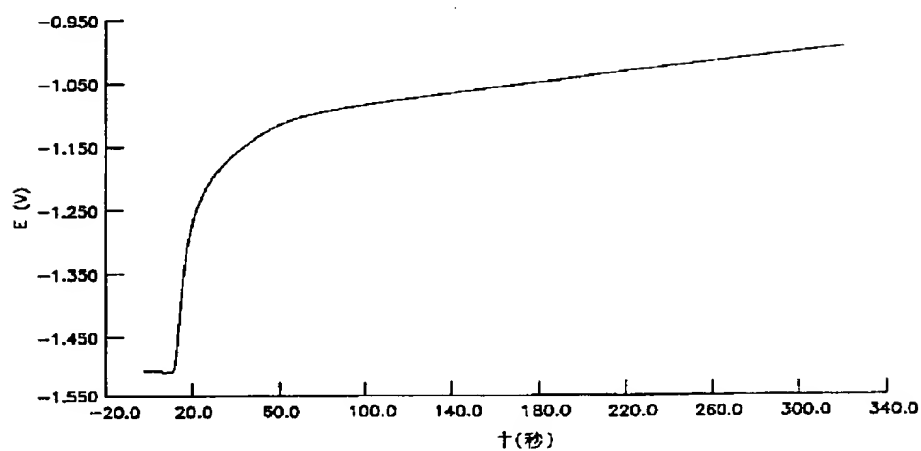
【図2】



【図 1】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者    プラスタ    ブルジク    カウフマン  
 アメリカ合衆国、イリノイ    60134、  
 ジュネバ、イーストン    アベニュー    721

(72) 発明者    ロドニー    シー、キストラー  
 アメリカ合衆国、イリノイ    60175、  
 セント    チャールズ、スティーブル    チェ  
 イス    42ウエスト597

(72) 発明者    ブライアン    エル、ミュラー  
 アメリカ合衆国、イリノイ    60504、  
 オーロラ、ブレイン    コート    3235

(72) 発明者    クリストファー    シー、ストレンツ  
 アメリカ合衆国、イリノイ    60504、  
 オーロラ、ブルマートン    コート    323  
 6